

**CONVERSION OF GLYCEROL TO AROMATIC HYDROCARBONS OVER
MODIFIED HZSM-5 CATALYSTS**

Warayut Ubolcharoen

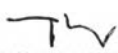
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2013


Thesis Title: Conversion of Glycerol to Aromatic Hydrocarbons over
Modified HZSM-5 Catalysts
By: Mr. Warayut Ubolcharoen
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Dr. Duangamol Tungasmita

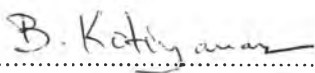
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Dr. Duangamol Tungasmita)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5471027063: Petrochemical Technology Program
Warayut Ubolcharoen: Conversion of Glycerol to Aromatic Hydrocarbons over Modified HZSM-5 Catalysts.
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Dr. Duangamol Tungasmita 52 pp.
Keywords: Glycerol/HZSM-5/Aromatics/Silylation/*p*-Xylene

The conversion of glycerol to aromatic hydrocarbons was investigated over modified HZSM-5 zeolites. The catalytic activity was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor at 400 °C, 300 psig and H₂/feed molar ratio of 10. The contact time or W/F was varied from 0.07 to 1 h to study the reaction pathway. The effect of SiO₂/Al₂O₃ ratios of HZSM-5 was also studied. Silylation of HZSM-5 catalysts using tetraethyl orthosilicate (TEOS) via chemical liquid deposition (CLD) was studied for improving *p*-xylene selectivity. Parameters in preparing catalysts i.e. TEOS loading and CLD cycle number were varied to obtain the optimal condition. The conversion of glycerol yielded a variety of aromatics, mainly xylenes and toluene. It was found that propenal, acetol and acetaldehyde were formed as primary product from glycerol via acid-catalyzed dehydration and dissociation respectively. Olefin products from carbonyl bond dissociation of acetaldehyde and oxygenate pool (propenal, propanal, propen-2-ol and methanol) tended to react each other to produce aromatics via oligomerization and dehydration. HZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio 30 showed the highest aromatics yield. The aromatics yield decreased with the increase of SiO₂/Al₂O₃ ratio (from 30 to 280) except HZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 23 which showed low aromatics yield due to the strong adsorption of water on the surface acidity. The selectivity of *p*-xylene in xylenes increased with increasing TEOS amount and CLD cycle number. The highest *p*-xylene selectivity in xylenes was found on 2x0.5CLD20/HZSM-5(30), prepared by a two cycle of 0.5 ml of 20 vol.% TEOS in cyclohexane.

บทคัดย่อ

วิทยุทธ อุบลเจริญ : การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลไปเป็นสารอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุง (Conversion of Glycerol to Aromatic Hydrocarbons over Modified HZSM-5 Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวดี ดร. ดวงกมล ดุงคะสมิต 52 หน้า

การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลไปเป็นสารอะโรมาติกส์ถูกศึกษาจากบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุง ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำในปฏิกรณ์เบดนิ่งที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และโมลของไฮโดรเจนต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 10 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาถูกศึกษาโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาที่อยู่ในปฏิกรณ์ ผลของสัดส่วนซิลิกาต่ออลูมินายังถูกศึกษาอีกด้วย กระบวนการไซริเลชันที่เตรียมจาก TEOS ผ่านการเคลือบด้วยเทคนิคสารละลายเคมี (CLD) ถูกศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่ให้พาราไซลีนมากที่สุด พบว่ากลีเซอรอลถูกเปลี่ยนไปเป็นสาร โพรพินาล อะซิทอล และอะเซทาลดีไฮด์เป็นอันดับแรกผ่านกระบวนการดึงน้ำออกด้วยกรดและการแตกตัวตามลำดับ ขณะที่สารโอเลฟินส์เกิดจากการแตกตัวจำเพาะที่พันธะคาร์บอนกับออกซิเจนของอะเซทาลดีไฮด์ และสารที่มีออกซิเจน เช่น โพรพีแนล โพรพาแนล โพรพินอล และ เมทานอล ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารอะโรมาติกส์ผ่านปฏิกิริยาโอลิโอมเมไรเซชันและดึงน้ำออก HZSM-5 ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 30 ให้ผลได้ของอะโรมาติกส์มากที่สุด ผลที่ได้ของอะโรมาติกส์ลดลงเมื่อสัดส่วนซิลิกาต่ออลูมินาเพิ่มขึ้น (จาก 30 ถึง 280) ยกเว้น สัดส่วน 23 ซึ่งให้ผลได้ของสารอะโรมาติกส์ต่ำเนื่องจากการความแรงในการดูดน้ำ สัดส่วนของพาราไซลีนในไซลีนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสาร TEOS ที่เคลือบและเพิ่มจำนวนครั้งการเคลือบ 2x0.5CLD20/HZSM-5(30) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้สัดส่วนของพาราไซลีนในไซลีนมากที่สุดซึ่งเตรียมจากการเคลือบด้วย TEOS ปริมาณ 2 มิลลิลิตรสองครั้ง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Duangamol Tungasmita, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative commentation, and kindly support throughout the course of this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Tanate Danuthai for their kind advice and for being my thesis committee.

The author is grateful for the research funding of the thesis work provided by the, the Petroleum and Petrochemical College and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology

Special appreciation goes to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who gave help in various aspects, especially the Research Affairs staff who kindly help with the analytical instruments used in this work.

For my friend at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in the College will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I am deeply indebted to my parents and my family for their unconditioned support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 <i>p</i> -Xylene	3
2.2 UOP Aromatics Complex Process	4
2.3 Glycerol from Biodiesel	5
2.4 Conversion of Glycerol into Other Chemical Products	6
2.5 Structure of Zeolite	7
2.6 Acidity of Zeolite	9
2.7 Mechanisms of the Shape Selectivity	10
2.7.1 Reactant Shape Selectivity	11
2.7.2 Transition State Selectivity	12
2.7.3 Product Shape Selectivity	13
2.8 Modification of Zeolites	14
III EXPERIMENTAL	20
3.1 Gases	20
3.2 Chemicals	20
3.3 Equipment	20
3.4.1 Silylation Preparation	21
3.4.2 Catalytic Activity Testing	21

CHAPTER	PAGE
3.5 Catalyst Characterization	24
3.5.1 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	24
3.5.2 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Isopropylamine	24
3.5.3 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Water	24
3.5.4 X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)	25
3.5.5 Brunauer-Emmett-Tellet Method (BET)	25
3.5.6 X-ray Diffraction (XRD)	26
IV RESULTS AND DISCUSSION	27
4.1 Standard Analysis Chromatogram	27
4.2 Catalyst Characterization	29
4.2.1 Brunauer-Emmett-Tellet Method (BET)	29
4.2.2 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Isopropylamine	30
4.2.3 X-ray Diffraction (XRD)	32
4.3 Catalytic Activity Testing	34
4.3.1 Proposed Reaction Pathway for Aromatization of Glycerol	34
4.3.2 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio of HZSM-5 Zeolite	37
4.3.3 Effect of TEOS Amount and CLD Cycle Number on HZSM-5 Catalysts	42
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	46
5.1 Conclusions	46
5.2 Recommendations	46
REFERENCES	47

CHAPTER	PAGE
APPENDIX	51
CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Structure of zeolite	8
3.1 Description of flow diagram	22
4.1 Response factors of each substance in the reference standard	28
4.2 Textural properties of the parent and silylated HZSM-5 catalysts	29
4.3 Brønsted acid sites of the parent and silylated HZSM-5 from TPD of isopropylamine	30
4.4 Amount of coke formed on the HZSM-5 with different SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios	39
4.5 The product yields and conversion of glycerol obtained over the HZSM-5 with various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios. (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, W/F= 1 h and TOS=3 h)	41
4.6 The amount of deposited silica on the parent and silylated HZSM-5(30)	43
4.7 Amount of coke formed on the parent and silylated HZSM-5(30) zeolites after 9 h TOS	44
4.8 The product yield and conversion of glycerol obtained over the parent and silylated HZSM-5(30) (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, W/F= 1 h and TOS=3 h)	45
A1 Product yield and acetaldehyde conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ of 80 (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, and TOS = 3 h)	51

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Worldwide <i>p</i> -xylene production capacity.	3
2.2	Typical aromatics complex with UOP technology.	4
2.3	Transesterification reaction.	6
2.4	Methods of conversion of glycerol into useful products.	7
2.5	Structure of ZSM-5 zeolite.	9
2.6	Individual steps of a heterogeneously catalyzed gas-phase reaction.	11
2.7	Reactant shape selectivity of n-alkane compare with iso-alkane.	12
2.8	Transition state selectivity of disproportionation of <i>m</i> -xylene.	12
2.9	Product shape selectivity of methylation of toluene.	13
2.10	Kinetic diameter of common industrial molecules shown relative to the pore sizes of common zeolite structures.	13
3.1	A schematic flow diagram of experimental setup.	22
4.1	Chromatogram of standard gas mixture.	27
4.2	Chromatogram of standard liquid mixture.	28
4.3	Isopropylamine-TPD profile of the parent HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios of a) 23, b) 30, c) 50, d) 80, and e) 280, the peaks monitored was propylene (<i>m/e</i> =41).	31
4.4	Isopropylamine-TPD profile of a) parent HZSM-5(30), b) 0.5CLD20, c) 1.0CLD20, and d) 2x0.5CLD20, the peaks monitored was propylene (<i>m/e</i> =41).	32
4.5	XRD patterns of a) HZSM-5, b) 0.5CLD20, c) 1.0CLD20, and d) 2x0.5CLD20.	33
4.6	Product yield of glycerol conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 80 as a function of space time (W/F) at 400 °C, 300 psig, and TOS = 3 h.	34
4.7	Proposed reaction pathway for conversion of glycerol over HZSM-5.	36

FIGURE	PAGE
4.8 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of HZSM-5 zeolite on the glycerol conversion, aromatic products yield and <i>p</i> -xylene selectivity in xylenes (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, W/F= 1.0 h, and TOS = 3 h).	37
4.9 H ₂ O-TPD profiles of the HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios of a) 23 b) 30, and c) 50, the peaks monitored was water (<i>m/e</i> =18).	38
4.10 TPO profiles of spent HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of a) 280, b) 23, c) 80, d) 50, and e) 30.	39
4.11 Effect of TEOS amount and cycle number on aromatic products yield and <i>p</i> -xylene selectivity in xylenes (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, W/F= 1.0 h, and TOS = 3 h).	43
4.12 TPO profiles of spent a) parent HZSM-5(30), b) 0.5CLD20, c) 1.0CLD20 and d) 2x0.5CLD20 (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, W/F= 1.0 h, and after 9 h TOS).	44